

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—6355

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開 昭和53年(1978)1月20日
C 08 L 77/10		25(1) D 48	6746—48	
B 29 D 7/24		25(5) K 42	6613—37	発明の数 1
C 08 J 5/18		134 B 02	6656—38	審査請求 未請求
C 08 L 77/02				
C 08 L 77/04 //				
B 65 D 65/00				
(C 08 L 77/10				
C 08 L 77/02)				
(C 08 L 77/10				
C 08 L 77/04)				

(全 7 頁)

④ポリアミドフィルム

レ株式会社滋賀事業場内

⑦出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

②特 願 昭51—79970

②出 願 昭51(1976)7月7日

⑦発 明 者 網島研二

大津市園山一丁目1番1号 東

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 ポリアミドフィルム

2. 特許請求の範囲

脂肪族ポリアミドと、テレフタル酸および／またはイソフタル酸を主成分とした芳香族ポリアミドとの混合物からなるポリアミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は酸素バリア性に優れ、高温(130~150℃)水蒸気殺菌(以下ハイレトルト処理と略す)でも物性や形状変化のないポリアミドフィルムを提供するものである。

近年、食品の流通形態として、スチーム殺菌(120℃、30分)をしたレトルト包装形態がさかんに行なわれる様になり、消費者としては単にこれを熱水中で温めるだけですぐに食べられるという便利さも加わって爆発的な人気を呼んだ。しかしこの様な低温スチーム殺菌では長時間の殺菌時間があるために、内容物の食品が変質したり、着色したり、新鮮度が低下したりして好ましくない面があるのみならず、殺菌の程度も完全なもので

はなく、長期間の保存は不可能であつた。このために殺菌法の技術が再検討され、従来まで使用されていた120℃、30分という低温長時間から、

137℃、5分間という高温短時間殺菌法(ハイレトルト処理)にすれば、内容物の食品が変質、着色したり、新鮮度が低下する様なことがなく、さらに殺菌効果も大きく、長期間の保存も可能であることが判つてきた。たとえば芽胞致死時間(t)と食品成分の有効残存率(R)をみると、通常スチーム殺菌法では、t=4分、R=73%であるのに対し、ハイレトルト殺菌法では、t=4.8秒、R=98%で示される様に、ハイレトルト殺菌法が非常に優れていることがわかる。

しかし残念なことは、この様なハイレトルト処理に耐える透明な包装材料が存在しないことである。すなわちハイレトルト処理用包材としては

① 137℃、5分間のスチーム処理をしても、透明性、強靱性、ガスバリア性などの物性がほとんど低下せず、しかも熱寸法安定性のよいこと

② 酸素バリア性がよいこと。すなわち25ミ

クロンシート当り 10 cc/㎡ 24 hr 以下であること

③ 透明性が優れていること、すなわち 20 ミクロンシート当りヘイズが 5 % 以下であること

④ 逐次二軸延伸しうること(すなわち、未延伸フィルム)の機械的性質、熱的性質バリア性などの向上のために通常逐次二軸延伸を行なうが、公知のナイロン 6 やナイロン 66 などは逐次二軸延伸は不可能であり、このようなポリマーは同時二軸延伸を行なうことができるが、非能率的であり、かつ大巾な特性向上が望めない欠点を有するものである。

⑤ 溶融押出が可能なこと

以上の様にハイレトルト処理に耐える熱可塑性ポリマーフィルムとしては、上記 5 項目を少なくとも満足する必要がある。しかしこの様な特性を満足するポリマーフィルムは存在しないのである。たとえば、ポリビニルアルコールおよびポリビニリデンクロライド等からなるフィルムは、ガスバリア性、透明性などには優れているが、全くハイ

- 3 -

通常のレトルト性にも耐えうるフィルムを提供する点にある。

脂肪族ポリアミド(A)とは、芳香族基を含まないアミド結合を有する脂肪族高分子化合物の総称であり、フィルム形成可能なものであれば何でもよく代表的なものとしてナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610、ナイロン 6-66、ナイロン 6-66-610、ナイロン 12、ナイロン 11 などがあげられる。本発明の脂肪族ポリアミド(A)としては、ナイロン 6 およびナイロン 66 が耐熱性、強靱性、耐塞性、耐ピンホール性、耐熱寸法安定性、成形加工性、ガスバリア性、さらに芳香族ポリアミド(B)との混和性、相溶性、親和性などの点で特に好ましい。芳香族ポリアミド(B)とは芳香族基を有したアミド結合をもつた高分子化合物の総称であり、フィルム形成可能なものでジアミン成分としてエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミンなどで代表される一般式 $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ ($n = 2 \sim 10$) の脂肪族ジ

- 5 -

レトルト処理には耐えられないのみならず、溶融押出が不可能である。ナイロン 6 も、ハイレトルト処理のみならず、酸素バリア性も不十分である。ポリメタキシリレンジアミドを主成分としたフィルムでもハイレトルト処理には耐えられず、処理中に大巾な熱収縮をおこし、さらには機械的性質の低下が起こるのみならず、ハイレトルト処理時にもノマー類が抽出され毒性を示す様になる。

そこで発明者らは上記 5 項目を満足し、しかも毒性などの食品衛生上に全く問題のないフィルムを安価な製造プロセスで製造供給しうるべく鋭意検討を行なつた結果、本発明に到達したのである。すなわち本発明の骨子は脂肪族ポリアミド(A)と、テレフタル酸および/またはイソフタル酸を主成分とした芳香族ポリアミド(B)との混合物からなるポリアミドフィルムに関するものである。

本発明の第 1 の目的は、酸素バリア性及びハイレトルト性にすぐれたフィルムを提供する点にあり、第 2 の目的は酸素バリア性及びハイレトルト性よりはむしろフィルムの強靱性にすぐれたかつ

- 4 -

アミン、およびメタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどで代表される芳香族ジアミン、およびこれらの誘導体、たとえばハロゲン化、メトキシ化、メチル化(例えば 2, 2, 4 および 2, 4, 4 トリメチルヘキサメチレンジアミンなど)、ブチル化などされたものからなる 1 種もしくは 2 種以上のジアミンなどと、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸および/またはイソフタル酸を主成分とし、その他のジカルボン酸として、アジピン酸、セバチン酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの誘導体、たとえばハロゲン化、アルキル化(メチル化等)、アルコキシ化(メトキシ化等)などされたものの 1 種もしくは 2 種以上のジカルボン酸などからなる芳香族ポリアミドである。ジカルボン酸のハロゲン誘導体の代表的なものとして、モノクロルテレフタル酸、ジクロルテレフタル酸、テトラクロルテレフタル酸、モノブ롬テレフタル酸、ジブ롬テレフタル酸、テトラブ롬テレフタル酸、2-クロル-5-ブ롬テレフタル酸、トリクロルモノブ롬テレフ

- 6 -

タル酸、2,3-ジクロル-5,6-ジブロムテレフタル酸、2,5-ジクロル-3,6-ジブロムテレフタル酸、2,6-ジクロル-3,5-ジブロムテレフタル酸、モノクロルトリブロムテレフタル酸、モノクロルイソフタル酸、ジクロルイソフタル酸、トリクロルイソフタル酸、テトラクロルイソフタル酸、モノブロムイソフタル酸、ジブロムイソフタル酸、トリブロムイソフタル酸、テトラブロムイソフタル酸、4-クロル-5-ブロムイソフタル酸、4-ブロム-3-クロルイソフタル酸、4,5-ジクロル-6-ブロムイソフタル酸、4,6-ジクロル-3-ブロムイソフタル酸、モノクロルナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジクロルナフタレン-2,7-ジカルボン酸、モノブロムナフタレン-2,6-ジカルボン酸などであり、メチル誘導体の代表的なものとして、モノメチルテレフタル酸、モノメチルイソフタル酸、ジメチルテレフタル酸、ジメチルイソフタル酸、トリメチルテレフタル酸、トリメチルイソフタル酸、テトラメチルテレフタル酸、テトラメチルイソフタル酸など

-7-

る芳香族ポリアミドが特に好ましい。これらは前述したハイレトルト処理に耐える特性を有しているのみならず、更にガラス転移温度が高く、熱寸法安定性がよく、しかも透明性、酸素バリア性、逐次二軸延伸性に優れているものである。本発明で用いる芳香族ポリアミドとしては全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸、イソフタル酸成分の合計は70モル%以上であることが好ましい。

しかし芳香族ポリアミド(B)のみからなるポリアミドフィルムでは耐衝撃性、耐ピンホール性、引裂伝播抵抗、耐屈曲性などの機械的性質および耐塞性などが劣り、フィルムがもろいのみならず、絞り加工時の切断、破れ、などが起こりやすいが、脂肪族ポリアミド(A)を添加ブレンドする事により、ハイレトルト処理に耐える特性と、強靱性などの機械特性、良好な絞り加工性を付与することが出来るのである。もちろん脂肪族ポリアミド(A)だけではハイレトルト処理に耐えられず、酸素バリア性、透明性、絞り加工性、が悪く逐次二軸延伸が出来ない。本発明において脂肪族ポリアミド

-9-

がある。またジアミンの誘導体の代表例として、2-メチルヘキサメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンなどがある。本発明の芳香族ポリアミド(B)としては、テレフタル酸と、ヘキサメチレンジアミン(0~30wt%)、2,2,4-および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン(40~90wt%)およびメタキシリレンジアミン(0~40wt%)からなるポリアミド、ポリ(ヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミド(65/35~45/55)、ポリエチレンイソフタラミド、ポリ(ヘキサメチレンイソフタラミド/モノメチルテレフタラミド)、(60/40~50/50)、ヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミドとイブシロンカプロラクタム(5~20重量%)との共重合体、メタキシリレンイソフタラミドとイブシロンカプロラクタムとの共重合体、およびそれらの誘導体であるハロゲン化物(例えば塩素化物、臭化物)アルキル化物(例えばメチル化物)、アルコキシ化物(例えばメトキシ化物)などからな

-8-

(A)の添加ブレンド割合は、5~95重量%の範囲が使用できるが特に酸素バリア性の要求の強いハイレトルト処理用フィルムとしては、ポリアミド(A)とポリアミド(B)との添加ブレンド割合は(A)/(B)=10/90~30/70(重量%)の範囲のものが良い。また通常のレトルト処理には充分耐えるが酸素バリア性よりもむしろフィルムの強靱性などを要求する場合例えば冷凍食品、水物包装などには(A)/(B)=65/35~80/20(重量%)の範囲のものを適用すると好適に使用できる。もちろんポリアミド(A)とポリアミド(B)とからなる共重合体では上記特性を満足できない。

本発明ポリアミドフィルムの製造方法は次に述べる様なプロセスによつて製膜できるが、必ずしもこれに限定されることはない。ポリアミド(A)とポリアミド(B)との混合工程は、押出工程と各ポリマーの重合工程の任意の段階でおこなつてよく、簡単には押出機ホッパー内で混合することも可能である。もちろんポリアミド(A)とポリアミド(B)とが混合したポリマーを、ポリアミド(A)

-10-

もしくはポリアミド(B)と混合してもよいことは明らかである。このときポリマー用添加剤として公知の添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、減粘剤、増粘剤、帯電防止剤などを添加してもよい。該混合ポリマーを押出機に供給し、溶融押出を行なう。必要に応じてスタティックミキサーの様な混合素子を入れても良い。溶融押出されたフィルムを、公知のキャストイング手法、例えばエア-ナイフキャスト法、静電印加法、バキュームチャンパー法、などの方法で50~140℃に保たれたキャストイングドラム上でキャストイングを行ない未延伸フィルムを得る。必要程度に応じて該未延伸フィルムを、長手方向および巾方向に80~180℃で3~10倍ずつ逐次に延伸し、芳香族ポリアミド(B)の融点近傍で熱処理をするのである。この様に本発明ポリアミドフィルムを逐次二軸延伸・熱処理をすることによつて、未延伸フィルムに比べて飛躍的に諸特性が向上するのである。詳細には実施例で述べるが、フィルムの熱変形温度を示すガラス転移点、融点などは約10

-11-

用フィルムに最適であるが、このほかにガスバリア性フィルム、冷凍食品包装フィルム、スチーム殺菌包装用フィルム、ボイル包装用フィルムなどの様に、優れた酸素バリア性、および耐熱水性、耐熱変形性、機械的性質の要求される用途に広く用いることが出来る。

以下本発明をより理解しやすくするために実施例を挙げて説明するが、本実施例に限定されることはない。

(実施例1~5)

各種ポリヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミド(98%硫酸中での相対粘度2.0)85重量%とナイロン6(98%硫酸中での相対粘度32)15重量%とをチップ間でブレンドし、押出機ホッパーに供給し、280℃で溶融押出して、85℃に保たれた冷却ドラム上にキャストし未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを160℃で3.0×3.0倍逐次二軸延伸および200℃で10秒間熱処理を行ない25ミクロンの二軸延伸フィルムを製膜した。延伸工程中での破れは全くなく、均一に延伸

-13-

~30℃も上昇し、酸素バリア性は2~4倍に、機械的性質は2~10倍に向上し、結晶化度も程度80%以上になる。

また必要に応じて本発明ポリアミドフィルムの少なくとも片面にポリアミド、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン共重合体など)ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-2,6-エチレンナフタレートなど)、変成ポリオレフィン(アクリル酸塩、グリシジル基、マレイン酸、などを共重合あるいはグラフトしたもの、具体的には“アドマー”(三井石油化学(株)製変成ポリオレフィン)、“サーリン”(Du Pont社製アイオノマー樹脂)、エチレンアクリルアクリレート、エチレンメタクリルアクリレート、“タフマー”(三井石油化学(株)エチレン-ヘキセン-2共重合体ポリオレフィン)などを共押出、あるいは押出ラミネートを行なつてもよいことは明らかである。

本発明ポリアミドフィルムはハイレトルト包装

-12-

が行なわれていた。該二軸延伸フィルムを137℃に保たれたスチーム中に5分間処理をしたのちの収縮率、酸素バリア性、透明性、耐ピンホール値を測定した。

実施例 No	6I/6T比 (モル%)	収縮率 (長手方向 /巾方向)	ヘイズ (%)	酸素バリア性 (cc/m ² 24hr 0.1mm)	耐ピンホール値 (kg/mm)
1	70/30	20/40	25	27	6.3
2	65/35	5/7	9	1.3	8.7
3	60/40	1.5/3	5	0.9	9.8
4	55/45	1.0/2	5	0.8	10.0
5	50/50	0.5/1	5	0.8	10.0

(注) 6I/6Tとはポリヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミド共重合体

なお酸素バリア性はMocon OXY-TRAM 100を使用し、20℃、65RH%での測定値であり、耐ピンホール値は、円錐状金属棒の先端(先端角30°)にフィルムをあて、1mm/分の速度でフィルムを金属軸方向に移動させた時に生ずる降伏点応化料をフィルム厚みで割つた値である。

-336-

-14-

以上の様に6Tが35モル%以上の共重合体は特にハイレトルト処理後の物性がすぐれている。

〔実施例6~9〕

ポリアミド(A)としてナイロン6(98%硫酸中での相対粘度3.2)およびポリアミド(B)としてポリヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミド(モル比57.5/42.5, 98%硫酸中での相対粘度2.2)を種々の割合でブレンドし、前実施例と同様に未延伸フィルムを作つた。該未延伸フィルムを次表の延伸温度で3倍ずつ二軸延伸し200℃で12秒間熱処理し、18ミクロンのフィルムを作つた。

実施例 No	ポリアミド(A)/ ポリアミド(B) (重量%)	延伸 温度 (℃)	延伸方法	ハイレトルト処理後の	
				酸素バリア性 (cc/24hr m ² 0.1mm)	耐ピンホール性 (kg/mm)
6	100/0	100	同時二軸	10	11.2
7	75/25	105	逐次二軸	5	10.2
8	20/80	155	"	1	8.5
9	0/100	160	"	0.9	3.7

-15-

実施例 No	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (長手方向×巾方向)	融点 (℃)	酸素バリア性 (cc/m ² 24hr 0.1mm)	結晶化度 (%)	ハイレトルト処 理後のヘイズ (%)
10	1	-	245	24	10~20	14
11	90	25×25	265	1.5	65	6
12	120	27 ₂ ×27 ₂	268	1.1	71	5
8	155	3×3	274	0.9	78	5
13	165	4×4	276	0.8	81	4

-17-

以上の様にポリアミド(A)のみでは逐次二軸延伸が不可能であり、非能率的であるばかりでなく、厚みむら、酸素バリア性が悪い。

ポリアミド(B)のみからなるフィルムは、逐次二軸延伸は可能だが、ハイレトルト処理後の耐ピンホール値、すなわち包装用袋として用いたときの穴のあきやすさが容易でありさらに耐衝撃性も弱く実用包装袋としては用いられにくい。本発明で示した様に両者を混合することにより透明性を害さずに、逐次二軸延伸が出来、しかも延伸中での切断・破断が全くなく、大巾な特性向上が可能でありハイレトルト処理後の酸素バリア性、耐ピンホール値も優れたものが得られる。

〔実施例10~13〕

実施例8で用いたポリアミド未延伸フィルムを次表に示す種々の延伸条件で逐次二軸延伸し、200℃で12秒間熱処理した18ミクロンのフィルムについて種々の物性を測定した。ただし本実施例10で用いたサンプルは、18ミクロンの未延伸フィルムである。

-16-

なお、融点は走査型差動熱量計(DSC)にサンプル10mgを取り、40℃/分の昇温速度で昇温してゆき、結晶の融解に伴なり吸熱ピーク温度で示した。結晶化度は未延伸シートを185℃で10時間乾熱処理したサンプルを上記DSCにかけ、その結晶融解に伴なり融解吸熱エネルギー(cal/g)を結晶化度100%とし、それぞれのサンプルの融解エネルギーを、上記熱処理サンプルの融解エネルギーとの比率で表わしたものである。

以上の様に本発明ポリアミドフィルムを逐次二軸延伸することによりフィルムの熱変形温度、酸素バリア性、結晶化度、耐ハイレトルト性などが大巾に向上し、さらに機械的性質、例えば静ヤング率、耐衝撃性、耐ピンホール値、耐屈曲性、耐引裂伝播抵抗なども大巾に向上するのである。

〔実施例14~17〕

ポリアミド(A)としてナイロン6(98%硫酸中での相対粘度3.2)を25重量%, ポリアミド(B)として次表に示す種々のものを75重量%の混合物を用いて実施例1~5と同様にして25ミクロ

-18-

ンの二軸延伸フィルムを製膜した。該二軸延伸フィルムを137℃に保たれたスチーム中に5分間処理をしたのち次表で示した物性値を測定した。

実施例 No.	ポリアミド(B) (共重合比)	収縮率 (長手方向/巾方向)	ヘイズ (%)	酸素バリア性 (cc/m ² 24hr 0.1mm)	耐ピンホール値 (kg/mm)
14	6I/6T (60/40)	1.2/2.4	5	0.9	98
15	6I/6T(CH ₃) (60/40)	1.0/2.0	4	0.9	105
16	6/mxD-I (50/50)	3/5	8	0.7	100
17	6/6I/6T (10/50/40)	2/4	5	1.3	11.2
18	6-TM6-mxD/T	0.5/1	3	0.5	108

-19-

6I/6T(CH₃)とはポリヘキサメチレンイソフタラミド/テトラメチルテレフタラミド共重合体

6/mxD-Iとは、メタキシリレンイソフタラミドとイブシロカプロラクタムの共重合体

6/6I/6Tとは、ヘキサメチレンイソフタラミド/テレフタラミドとイブシロカプロラクタムの共重合体。

6-TM6-mxD/Tとは、テレフタル酸と、ヘキサメチレンジアミン(20wt%)、2,2,4および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン(50wt%)およびメタキシリレンジアミン(30wt%)から共重合ポリアミド。

実施例3と同様に、本発明ポリアミドからなる二軸延伸フィルムは、ハイレトルト処理後も優れた物性値を有している。

〔実施例19〕

実施例3で用いた組成物と、変成ポリオレフィン・アドマー・L₂ (三井石油化学(株))とを別々の押出機に供給し、短管内でポリアミド組成物を中心にして、その両面に“アドマー”を複合し、

口金から未延伸シートを押出し、55℃に保つてあるキャスティングドラム上にキャストして三層積層フィルムを作つた。該積層フィルムを長手方向に140℃で4倍、巾方向に150℃で5倍延伸し、200℃で14秒間熱処理をした。

該二軸延伸積層シートをハイレトルト処理(137℃、5分間)を行なつても、透明性、酸素バリア性、機械特性などに全く変化は認められず、しかも、収縮も全く起こつておらず(収縮率0%)優れた特性を維持していた。

〔実施例20〕

実施例7で用いた未延伸ポリアミドフィルムを真空絞り加工用原反として用いたところ、ナイロン6やナイロン66などにみられる様な加工コーナー部のネッキングが全くおこらず、しかも絞り金型への形状へのフィット性が高かつた。該未延伸フィルムはネッキング性、金型フィット性に優れているのみならず、スチーム殺菌時での形状変形率も小さく、酸素バリア性にも優れた特性を示した。

-21-

-338-

-22-

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl². 識別記号

(C 08 L 77/02

C 08 L 77/10)

(C 08 L 77/04

C 08 L 77/10)

⑦発 明 者 青木精三

大津市園山一丁目 1 番 1 号 東

レ株式会社滋賀事業場内

同

村木俊夫

名古屋市港区大江町 9 番地の 1

東レ株式会社名古屋事業場内